

10/524649

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018202 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/32**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009156

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. August 2003 (19.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 516.5 21. August 2002 (21.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEER, Ekkehard
[DE/DE]; Adolfsecker Weg 15, 65307 Bad Schwalbach
(DE). GOERLITZ, Wolfram [DE/DE]; Galileistrasse 12,
65193 Wiesbaden (DE). HOECKER, Bernd [DE/DE];
Kiedricher Strasse 5, 65345 Eltville-Rauenthal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MULTIPLY POLYOLEFIN SHEET, METHOD FOR MAKING SAME AND RELATED USE

(54) Bezeichnung: POLYOLEFIN-MEHRSCHICHTFOLIE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention concerns a multiply polyolefin sheet consisting of at least three plies, namely a) an intermediate ply A as base layer, containing at least one semicrystalline polyolefin and at least 5,0 wt. % of an amorphous polyolefin, and b) two outer plies B and C, on either side of the intermediate ply, which are identical or different and consisting of a polyolefin (polyethylene, polypropylene) and/or of a mixture of polypropylene and an amorphous polyolefin. The inventive sheets combine excellent thermo-plasticity with low shrinking. The chemical composition of the intermediate ply A results in extremely low water absorption and in a very high barrier effect against water vapour. The invention also concerns a method for making said sheet and its use.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Polyolefin-Mehrschichtfolie aus mindestens drei Schichten, enthaltend a) eine als Basisschicht fungierende Kernschicht A aus mindestens einem amorphen Polyolefin oder einer Mischung mindestens eines teilkristallinen Polyolefins und 5,0 oder mehr Gew.-% mindestens eines amorphen Polyolefins und b) zwei beidseitigen Deckschichten B und C, die gleich oder verschieden sind, aus einem Polyolefin (Polyethylen, Polypropylen) und/oder einer Mischung aus Polypropylen und einem amorphen Polyolefin. Die Folien gemäss der Erfindung besitzen eine sehr gute Thermoformbarkeit bei gleichzeitig geringem Schrumpf. Aufgrund des chemischen Aufbaus der Kernschicht A resultiert eine ausserordentlich geringe Wasseraufnahme und eine überragende Sperrwirkung gegen Wasserdampf. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie sowie ihre Verwendung.

WO 2004/018202 A1

Polyolefin-Mehrschichtfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Die Erfindung betrifft eine Polyolefin-Mehrschichtfolie aus mindestens drei Schichten, enthaltend a) eine als Basisschicht fungierende Kernschicht A aus mindestens einem amorphen Polyolefin oder einer Mischung mindestens eines teilkristallinen Polyolefins und 5,0 oder mehr Gew.-% mindestens eines amorphen Polyolefins und b) zwei beidseitigen Deckschichten B und C, die gleich oder verschieden sind, aus einem
10 Polyolefin (Polyethylen, Polypropylen) und/oder einer Mischung aus Polypropylen und einem amorphen Polyolefin. Die Folien gemäß der Erfindung besitzen eine sehr gute Thermoformbarkeit bei gleichzeitig geringem Schrumpf. Aufgrund des chemischen Aufbaus der Kernschicht A resultiert eine außerordentlich geringe Wasseraufnahme und eine überragende Sperrwirkung gegen Wasserdampf. Die Erfindung betrifft ferner ein
15 Verfahren zur Herstellung dieser Folie sowie ihre Verwendung.

Folien, welche für die Tiefziehanwendung benutzt werden sollen, müssen gewissen Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit auf den Verpackungsmaschinen sowie ihrer Barriereigenschaften gegenüber atmosphärischen Gasen wie Sauerstoff sowie
20 einer hohen Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf genügen. Ferner ist aus Gründen der Verarbeitbarkeit und Maschinengängigkeit eine hohe Steifigkeit einer Folie für die Thermoformbarkeit, insbesondere für Tiefziehanwendung, gefordert. Dahingehend sollte die Folie nach dem Tiefziehen keine Dick- oder Dünnstellen in ihrem Profil aufweisen, da diese in der Regel zu einer Minderung der Sperrwirkung gegenüber Gasen und
25 Wasserdampf führen kann. Bei Blisterfolienstrukturen ist diese Anforderung besonders am Übergang, d.h. an den Ecken zwischen Boden und Seite des Blisters zu beachten. Hierbei kann bereits eine geringfügige Änderung der Wanddicke einen deutlichen Einfluß auf die Barrierewirkung haben.

30 Diese von der Endanwendung aufgestellten Forderungen können in der Regel kaum oder gar nicht von Homopolymeren allein oder von Polymerblends hinreichend gut erfüllt werden, da keiner der derzeit vorhandenen Kunststoffe allein alle geforderten Eigenschaften in sich so vereint. Dadurch ist es nicht möglich, mit nur einem einzigen Material eine technische oder wirtschaftliche Lösung zu erreichen. So können

Materialien mit z. B. guter Gasbarriere eine ungenügende Wasserdampfbarriere besitzen, beispielsweise EVOH-haltige Folien, und müssen sogar zusätzlich geschützt werden, da diese Materialien hygroskopisch sind und im feuchten Zustand nicht die gewünschte Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff entwickeln können. Andere
5 Polymere wie Polyamid erreichen in Folien die erwünschten Eigenschaften nicht oder erst ab einer gewissen Schichtdicke, um beispielsweise die geforderten Barrierewerte einer Folie zu erfüllen. Nach dem Stand der Technik wird dieses Problem in der Regel durch verschiedenartige Verbünde von mehrschichtigen Folien gelöst.

10 Ferner wird an Folien, die im Verpackungsbereich Anwendung finden, häufig die Forderung nach Siegelfähigkeit bei niedriger Siegelanspringtemperatur gestellt, damit sie sich auf Verpackungsmaschinen wirtschaftlich verarbeiten lassen.

Mehrschichtfolien, insbesondere Dreischichtfolien, bei denen die mittlere Basisschicht
15 aus amorphem Polyolefin oder einem Gemisch aus amorphem Polyolefin und Polyolefinen besteht, sind bekannt. Die beidseitigen Deckschichten können aus LDPE (DE 198 28 867, TICONA), unorientiertem PP (DE 198 28 857, TICONA), kristallisiertem Polyolefin (EP 0631864, TASAI) oder einer Mischung aus PP und einem Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (EP0920989, Mitsui) bestehen. Die Verbindung der Schichten erfolgt
20 durch Coextrusion oder mit Hilfe einer adhäsiven Schicht. Nachteilig bei der Anwendung dieser Folien ist, daß das Verarbeitungsfenster zu eng ist, d.h. die Glasübergangstemperatur (T_g) der Basisschicht ist nicht auf das Deckschichtmaterial abgestimmt. Dadurch läßt sich letzteres nicht optimal mitverstrecken und eine Anwendung einer dreischichtigen Folie, beispielsweise als Pharma-Blister-Folie, ist
25 eingeschränkt oder mißlingt.

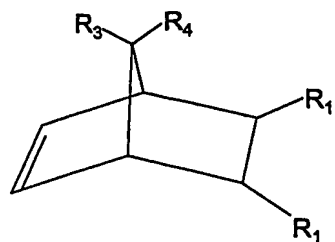
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

Gegenstand der Erfindung ist eine Polyolefin-Mehrschichtfolie aus mindestens drei
30 Schichten, enthaltend I) a) eine als Basisschicht fungierende Kernschicht A aus mindestens einem amorphen Polyolefin und b) zwei beidseitigen Deckschichten B und C aus einer Mischung aus Polypropylen und mindestens einem amorphen Polyolefin oder II) a) eine Kernschicht A aus einer Mischung mindestens eines teilkristallinen Polyolefins

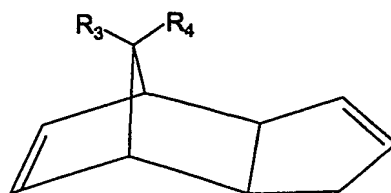
und 5,0 Gew.-% oder mehr mindestens eines amorphen Polyolefins und b) zwei Deckschichten B und C, die gleich oder verschieden sind, aus einem teilkristallinen Polyolefin und/oder einer Mischung aus Polypropylen und mindestens einem amorphen Polyolefin. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie sowie ihre Verwendung.

Amorphe Polyolefine im Sinne der Erfindung sind Cycloolefincopolymere (COC) und cycloolefinische Polymere (COP), einzeln oder als Mischung. Geeignete Cycloolefincopolymere sind an sich bekannt und werden in EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893, EP-A-0 503 422 und DE-A-40 36 264 beschrieben, auf welche hier Bezug genommen wird.

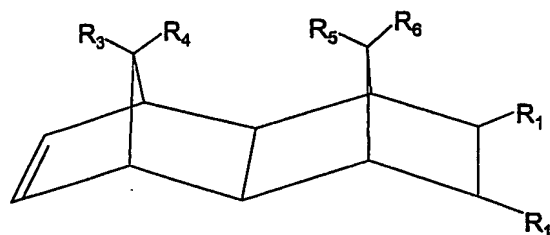
Die eingesetzten Cycloolefincopolymere sind aus einem oder mehreren Cycloolefinen aufgebaut, wobei als Cycloolefine im allgemeinen substituierte und unsubstituierte Cycloalkene und/oder Polycycloalkene, beispielsweise Bi-, Tri- oder Tetracycloalkene eingesetzt werden. Die Cycloolefincopolymere können auch verzweigt sein. Derartige Produkte können Kamm- oder Sternstruktur aufweisen. Vorteilhaft sind Copolymere aus Ethylen und/oder einem α -Polyolefin mit einem oder mehreren cyclischen, bicyclischen und/oder polycyclischen Olefinen. Besonders vorteilhaft ist das amorphe Polyolefin von mindestens einem der cyclischen oder polycyclischen Olefine der folgenden Formeln I, II, II', III, IV, V, VI



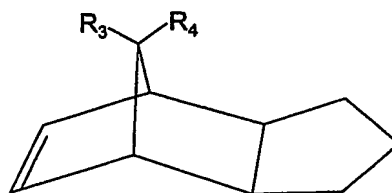
(I)



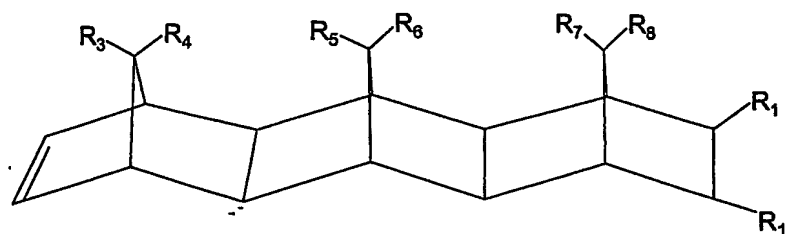
(II)



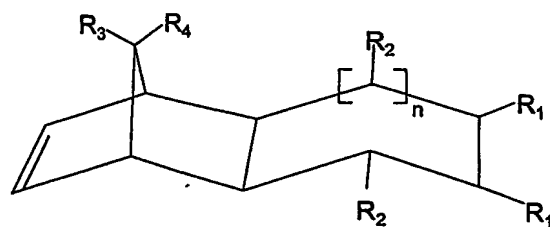
(III)



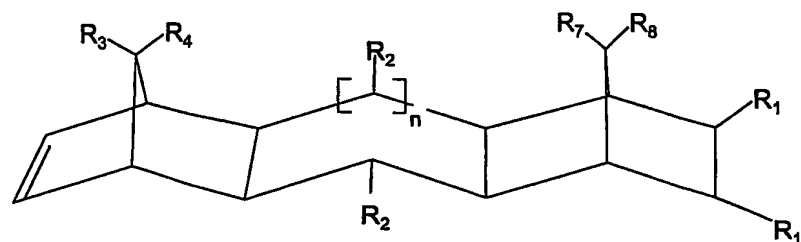
(II')



(IV)



(V)



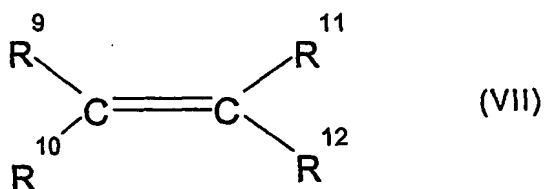
(VI)

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen

oder acyclischen C₂-C₂₀-Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R¹ bis R⁸ in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann,

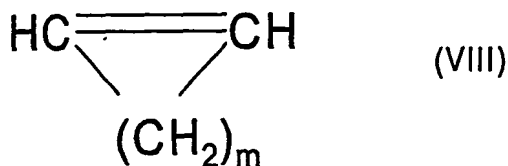
und

0 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie einen C₁-C₈-Alkylrest oder einen C₆-C₁₈-Arylrest bedeuten.

Außerdem können die verwendeten Cycloolefincopolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Bei den cyclischen Olefinen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen, eingeschlossen.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der

Formel VII, insbesondere Olefine mit Norbornengrundstruktur wie Norbornen und Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien.

Bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere mit polymerisierten Einheiten, abgeleitet von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie α -Olefine mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere Ethylen oder Propylen, beispielsweise Norbornen/ Ethylen- und Tetracyclododecen/ Ethylen-Copolymere.

Als Terpolymere sind bevorzugt Norbornen/Vinylnorbornen/ Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/ Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen- oder Norbornen/ Dicyclopentadien/Ethylen-Terpolymere.

Ganz besonders vorteilhaft ist als amorphes Polyolefin ein Copolymer aus Ethylen und Norbornen einsetzbar.

Bei der Verarbeitung der Folie gemäß der Erfindung hat sich gezeigt, daß hierbei ein Kompromiß zwischen ihrer Verformbarkeit und der Barrierewirkung eingegangen werden muß. So besitzt beispielsweise eine Folie mit einem amorphen Polyolefin, das eine hohe T_g aufweist, eine schlechtere Barrierewirkung als eine Folie mit einem amorphen Polyolefin mit niedriger T_g . Sie läßt sich aber gleichmäßiger zum Blister ausformen, so daß sich insgesamt ein besseres Verarbeitungsbild und ein breiteres Verarbeitungsfenster auf den entsprechenden Verarbeitungsmaschinen ergibt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die z.B. Polypropylen enthaltenden Deckschichten im Verhältnis zur Gesamtstärke der Folie dick sind, beispielsweise $\geq 30 \mu\text{m}$ bei einer Folienstärke von 200 bis 400 μm .

Die Verarbeitungstemperatur der Folie wird also bestimmt durch das Material der Deckschichten. Das Material der Kernschicht A in Bezug auf seine T_g wird wiederum ausgewählt in Abhängigkeit von der Dicke der Deckschichten, d.h. dünne Deckschichten erlauben ein Material mit niedriger T_g und dicke Deckschichten ein Material mit höherer T_g . Diese Aussage läßt sich in einer empirischen Gleichung ausdrücken:

$T_{g(A)} \geq \text{Summe der Polyolefin-Schichten (Absolutwert)} / 2 + 65$ (empirische Größe)

Die Kernschicht A kann reines COC und Blends aus COC hoher und niederer T_g , gegebenenfalls in Mischung mit Polyolefinen enthalten.

Durch eine Kombination von verschiedenen Polymeren in einem Verbund gemäß der Erfindung, der durch Coextrusion oder Lamination erreicht wird, werden die Eigenschaftsprofile der verschiedenen polymeren Werkstoffe positiv miteinander vereinigt. Die additiven Folienlagen gewährleisten sowohl die nötige Wasserdampfbarriere als auch die Flexibilität und die Durchstoßfestigkeit des Folienverbundes, und zwar bei gleichzeitig hoher Transparenz und guter Thermoformbarkeit. Es werden aber nicht nur die Eigenschaften verbessert, sondern es wird auch eine Reduktion der additiven Dicke des gesamten Folienaufbaues erzielt, um entweder bei gegebener Foliendicke eine wesentliche Steigerung der Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf zu erhalten oder bei gegebenen Eigenschaftsprofilen eine deutliche Reduktion der Schichtdicke und damit eine Kostenersparnis herbeizuführen.

Es ist überraschend, daß durch Beimischung geringer Anteile mindestens eines amorphen Polyolefins, insbesondere COC und COP, die Eigenschaften von Folien aus einem teilkristallinen Polyolefin, insbesondere Polyethylen, deutlich verbessert werden, z.B. die Stanzbarkeit der Folie aufgrund der mechanischen Steifigkeit des eingesetzten amorphen Polyolefins sowie eine Vermeidung der Fadenbildung an der Schnittkante des Blisters.

In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung enthält die Kunststoff-Mehrschichtfolie Außenschichten, die einen Blend aus mindestens einem teilkristallinen Polyolefin und mindestens einem amorphen Polyolefin enthalten. Zwischen den beiden Außenschichten befindet sich vorteilhaft mindestens eine die Haftung verbessernde Schicht.

Die Folie gemäß der Erfindung zeichnet sich durch eine Kombination der folgenden Eigenschaften aus:

gleichmäßigere Wanddickenverteilung nach dem Thermoformen
sehr gute Thermoformbarkeit
geringer Schrumpf nach dem Thermoverformen
ungewöhnlich gute Durchstoßfestigkeit bei statischer und/oder dynamischer
Belastung
gute Barriereeigenschaften gegenüber Wasserdampf
keine Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch Feuchtaufnahme.

Ein wichtiges Merkmal der Kernschicht A ist ihre geringe Reißdehnung.

Der Schrumpf läßt sich darüberhinaus merklich reduzieren, wenn eine Mischung verschiedener amorpher Polyolefine für die Kernschicht A eingesetzt wird. Bei Verwendung derartiger Mischungen läßt sich außerdem die Dicke der Schicht A in weiten Grenzen variieren.

Nach Analyse von vorhandenen Folienstrukturen bezüglich der Anforderungen an die Verpackung lassen sich Schichtaufbauten konzipieren, in welchen vorhandene Lagenmaterialien durch COC ersetzt bzw. modifiziert und zusätzlich auch Dickenreduzierungen möglich werden. Diese Vorgehensweise bringt bezüglich der Barriereeigenschaften den gewünschten Erfolg. Überraschenderweise macht sich die hohe Steifigkeit des COC-Materials (hoher E-Modul) im Schichtaufbau, hinsichtlich der Gesamtflexibilität der Folie nicht nachteilig bemerkbar und erhöht zusätzlich die Thermoverformbarkeit und Durchstoßfestigkeit. Es lassen sich somit auch die gewünschten Eigenschaften z. B. hohe mechanische Steifigkeit bei gegebener Gesamtflexibilität des Folienverbundes, eine gute Siegelfähigkeit der Folie und hohe Wasserdampfbarriere in einer mit einem amorphen Polyolefin modifizierten Außenschicht der Folie erreichen.

Die Innenschicht(en) und die Außenschichten sind entweder durch direkte Koextrusion miteinander oder mittels einer haftvermittelnden Schicht, die sich zwischen der/den Innenschicht/en und den / der Außenschicht/en befinden / befindet, verbunden.

Bei diesen Verfahren kann zwischen zwei benachbarten Schichten eine weitere Schicht

eingesetzt werden, die die Aufgabe hat, die Haftung zwischen den zwei erstgenannten Schichten zu verbessern.

Die Kernschicht A enthält entweder ein amorphes Polyolefin oder eine Mischung aus
5 mindestens einem teilkristallinen Polyolefin und mindestens einem amorphen Polyolefin.
Die Mischung kann sowohl in der Kernschicht A als auch in den Deckschichten B und C
enthalten sein. Der Anteil an amorphen Polyolefin beträgt dabei in der Kernschicht A \geq
5,0 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 40
Gew.-%. In den Deckschichten B und C kann der Anteil an amorphen Polyolefin bis auf
10 1,0 Gew.-% gesenkt werden.

Die Dicke der Kernschicht A beträgt im allgemeinen $\geq 5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\geq 10 \mu\text{m}$ und
insbesondere $\geq 15 \mu\text{m}$.

15 Die Mehrschichtfolie gemäß der Erfindung weist im allgemeinen eine Stärke von 50 bis
350 μm , vorzugsweise 75 bis 275 μm auf. Dabei betragen die Schichtdicken der
Deckschichten 2,5 bis 90 % des gesamten Aufbaus.

Die Außenschicht kann mineralische Zusätze enthalten. Übliche mineralische Zusätze
20 sind Materialien wie Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat,
Magnesiumcarbonat, Silikate wie Aluminiumsilikat (Kaolinton) und Magnesiumsilikat
(Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Weißpigmente wie Calciumcarbonat,
Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt eingesetzt werden. Die
Titandioxidteilchen bestehen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil und werden bevorzugt
25 mit einem Überzug aus anorganischen Oxiden eingesetzt, wie er üblicherweise als
Überzug für TiO_2 -Weißpigment in Papieren oder Anstrichmitteln zur Verbesserung der
Lichtechtheit verwendet wird.

Zu den besonders geeigneten anorganischen Oxiden gehören die Oxide von Aluminium,
30 Silizium, Zink oder Magnesium oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser
Verbindungen. Sie werden aus wasserlöslichen Verbindungen,
z. B. Alkali-, insbesondere Natriumaluminat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsulfat,
Aluminiumnitrat, Natriumsilikat oder Kieselsäure, in der wäßrigen Suspension ausgefällt.

TiO₂-Partikel mit einem Überzug werden z. B. in der EP-A-0 078 633 und EP-A-0 044 515 beschrieben.

5 Neben diesen mineralischen Zusätzen kann die Mehrschichtfolie in einer oder mehreren Außenschichten zusätzlich Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Gleitmittel, Kohlenwasserstoffharze und/oder Antistatika enthalten. Die nachstehenden Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf das Gewicht der jeweiligen Schicht, der das Additiv zugesetzt ist. Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 µm, einer
10 absoluten Teilchengröße von kleiner 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m²/g. Im allgemeinen wird das Neutralisationsmittel in einer Menge von 0,02 bis 0,1 Gew.-% zugesetzt.

15 Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere alpha-Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2,0 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol
20 bevorzugt. Pentaerythryl-tetrakis-3-(3,5-di-tertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiärbutyl-4-hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

25 Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 3,0 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,15 bis 0,25 Gew.-% in Basisschichten und/oder Außenschichten.

30 Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate, polyethermodifizierte, d. h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Polydiorganosiloxane (Polydialkylsiloxane, Polyalkylphenylsiloxane und dergleichen) und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis

20 Kohlenstoffatomen, die mit α -Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 3,0 Gew.-%. Als Antistatikum ist weiterhin
5 Glycerinmonostearat bevorzugt.

Gegebenenfalls enthält der Überzug auch organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen. Bevorzugte organische Verbindungen sind Alkanole und Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Fettsäuren und
0 primäre n-Alkanole mit 12 bis 24 C-Atomen, sowie Polydiorganosiloxane und/oder Polyorganohydrogensiloxane wie Polydimethylsiloxan und Polymethylhydrogensiloxan.

Der Überzug auf den TiO₂-Teilchen besteht gewöhnlich aus 1,0 bis 12,0 g, vorzugsweise 2,0 bis 6,0 g, anorganischer Oxide, gegebenenfalls sind zusätzlich 0,5 bis 3,0 g, insbesondere 0,7 bis 1,5 g, organische Verbindungen, jeweils bezogen auf 100 g TiO₂-Teilchen, enthalten. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die TiO₂-Teilchen mit Al₂O₃ oder mit Al₂O₃ und Polydimethylsiloxan beschichtet sind.
.5

20 Durch Zusatz solcher Substanzen in ausreichenden Mengen kann die Folie auch in einer weißen bzw. opaken Ausführungsform hergestellt werden.

Als teilkristallines Polyolefin können im allgemeinen Polymere aus Ethylen oder α -Olefinen wie Propen, n-Buten, iso-Buten und höheren α -Olefinen oder deren
25 Copolymere eingesetzt werden. Vorteilhaft verwendbar sind Polypropylen, Polyethylene wie HDPE, LDPE und LLDPE sowie daraus hergestellte Mischungen. Bevorzugt sind Mischungen von LDPE und LLDPE in einem freien Mischungsverhältnis von 5 bis 100 %. Das teilkristalline Polyolefin enthält gegebenenfalls weitere zugesetzte Additive in jeweils wirksamen Mengen.

30 Isotaktisches Polypropylenhomopolymer mit einem ataktischen Anteil von 15 Gew.-% und weniger, Copolymere von Polyethylen und Polypropylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger, Copolymere von Propylen mit C₄-C₈- α -Olefinen mit einem α -Olefingehalt von 10 Gew.-% oder weniger, Terpolymere von Propylen,

Ethylen und Butylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger und mit einem Butylengehalt von 15 Gew.-% oder weniger sind ebenfalls geeignet. Die angegebenen Gewichtsprozentage beziehen sich auf das jeweilige Polymere.

5 Unter amorphen Polyolefinen werden solche Polyolefine verstanden, welche trotz einer regellosen Anordnung der Molekülketten bei Raumtemperatur Feststoffe sind. Besonders geeignet sind amorphe Polyolefine, deren T_g im Bereich von 60 bis 300°C, vorzugsweise 70 bis 250°C, insbesondere 80 bis 200°C liegt oder deren Vicat-Erweichungstemperatur T_v (VST/B/120) im Bereich von 70 bis 200°C, vorzugsweise von
.0 80 bis 180°C, liegt. Im allgemeinen hat das amorphe Polyolefin ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 500.000, vorzugsweise 1.500 bis 250.000, insbesondere 3.000 bis 150.000. Der Brechungsindex liegt im allgemeinen im Bereich von 1,3 bis 1,7, vorzugsweise 1,4 bis 1,6. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Brechungsindex des amorphen Polyolefins in einem bestimmten Verhältnis
15 zum Brechungsindex des Polyolefins der Deckschicht steht. Im allgemeinen unterscheiden sich die Brechungsindices von amorphem Polyolefin und dem Polyolefin der Deckschicht maximal um 0,1 Einheiten, vorzugsweise um maximal 0,05 Einheiten. Hierdurch erreicht die Außenschicht eine hohe Transparenz.

20 Die Herstellung der Cycloolefinpolymeren erfolgt im allgemeinen mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren, die in den vorstehend genannten Schriften beschrieben sind. Darunter sind die Herstellverfahren gemäß EP-A-0 407 870 und EP-A-0 485 893 bevorzugt, da diese Verfahren Cycloolefinpolymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n = 2$) liefern. Dadurch werden die Nachteile wie
25 Migration, Extrahierbarkeit oder Klebrigkeit der bzw. durch die niedermolekularen Bestandteile vermieden. Die Regulierung des Molekulargewichts erfolgt bei der Herstellung durch den Einsatz von Wasserstoff, eine gezielte Auswahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen.

30 Es gibt Ausführungsformen, welche auf beiden Seiten der Kernschicht A, enthaltend ein amorphes Polyolefin oder eine Mischung aus mindestens einem teilkristallinen Polyolefin und mindestens einem amorphen Polyolefin, und den beidseitigen Deckschichten mindestens eine weitere Schicht aufweisen. Bei mehr als einer weiteren Schicht können

diese weiteren Schichten bezüglich ihrer Dicke und Zusammensetzung gleich oder verschieden sein. Diese zusätzlichen Schichten können die Haftung verbessernde Schichten aufweisen.

Die die Haftung verbessernde Schicht enthält im allgemeinen mindestens ein oder mehrere Polymere. Vorteilhaft einsetzbar sind hierfür beispielsweise Polymere des Ethylens oder von α -Olefinen oder deren Copolymere, wie Low-Density Polyethylen (LDPE), Linear-Low-Density Polyethylen (LLDPE), Polypropylen.

Diese Polyolefine können auch modifiziert sein. Dieses modifizierte Polyolefin kann vorteilhaft in der die Haftung verbessernden Schicht enthalten sein und enthält mindestens eine der folgenden Gruppen wie Carboxyl-, Carboxylanhydrid-, Metallcarboxylat-, Carboxylester-, Imino-, Amino- oder Epoxygruppe mit 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des modifizierten Polyolefin-Kunststoffes. Beispiele für den modifizierten Polyolefin-Kunststoff umfassen modifizierte Polyolefin Copolymere oder gepfropfte Copolymere, die hergestellt werden, indem chemisch folgende beispielhaft aufgeführte Verbindungen, wie Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Zitronensäureanhydrid, N-Phenylmaleimid, N-Cyclohexylmaleinimid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylvinylbenzoat, N-[4-(2,3-epoxpropoxy)-3,5-dimethylbenzyl]acrylamid (AXE), Alkylmethacrylate und/oder Derivate davon in Polyolefine, wie Polypropylen, Polyethylen oder Ethylen/Propylen-Copolymere und in Polyamid gepfropfte Polyolefine eingeführt werden. Das modifizierte Polyolefin ist im Polymerisationsgrad nicht beschränkt, es kann auch ein Oligomer sein. Besonders bevorzugte modifizierte Polyolefine sind

Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen,

Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polypropylen,

Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polypropylen-Copolymer,

Fumarsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen,

Fumarsäureanhydrid-modifiziertes Polypropylen,

Fumarsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polypropylen-Copolymer,

Glycidylmethacrylat-modifiziertes Polyethylen,

Glycidylmethacrylat-modifiziertes Polypropylen,

AXE-modifiziertes Polyethylen.

Weiter einsetzbar sind Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Estern, beispielsweise Vinylacetat, oder (Meth)acrylsäureester wie Ethylmethacrylat, sowie Copolymere des Ethylens mit Vinylalkohol.

Die die Haftung verbessernde Schicht kann auch Polyamid enthalten, vorzugsweise Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 612.

Diese Polymere können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

Die die Haftung verbessernde Schicht kann vorteilhaft in der Schmelze aufgebracht werden oder aber als Lösung, Suspension oder lösemittelhaltiger Klebstoff.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Folie gemäß der Erfindung, bei dem die die Folie bildenden Polymeren und/oder Polymermischungen in einem Extruder aufgeschmolzen, anschließend die Schmelze/n durch eine Flachdüse extrudiert werden, die so erhaltene Folie auf einer oder mehreren Walzen abgezogen wird, wobei sie abkühlt und sich verfestigt, und dann die Folie gegebenenfalls in bekannter Weise gereckt und/oder thermofixiert und/oder oberflächenbehandelt wird.

Die aus dem Extruder austretende Schmelze/n können auch durch eine Ringdüse extrudiert werden, wobei die so erhaltene Folie auf einer Blasfolienanlage zur Folie verarbeitet, über Walzen flachgelegt und die Folie gegebenenfalls thermofixiert und/oder oberflächenbehandelt wird.

Die gegebenenfalls zugesetzten Additive können bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein oder via Masterbatch-Technik zugegeben werden.

Es kann anschließend eine Thermofixierung (Wärmebehandlung) durchgeführt werden, wobei die Folie etwa 0,5 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis 160°C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

Die Abzugswalze oder -walzen, durch die die ausgepreßte Folie auch abgekühlt und

verfestigt wird, wird meist auf einer Temperatur von 20 bis 90°C gehalten.

Gegebenenfalls kann/können eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden korona- oder flammbehandelt werden.

Das amorphe Polyolefin wird entweder als reines Granulat oder als granuliertes Konzentrat (Masterbatch) mit dem teilkristallinen Polyolefin eingesetzt. Die Komponenten werden vermischt und eingearbeitet, indem das teilkristalline Polyolefingranulat oder -pulver vorteilhaft mit dem amorphen Polyolefin vorgemischt und anschließend dem Extruder zugeführt wird. Im Extruder werden die Komponenten weiter vermischt und auf Verarbeitungstemperatur erwärmt. Es wurde gefunden, daß die Gleiteigenschaften und die Optik der Folie auch von den Extrusionsbedingungen (Temperatur, Scherung) abhängen. Überraschenderweise lassen sich unter sonst gleichen Bedingungen bezüglich der Rohstoffe und Streckverfahren die Gleiteigenschaften und die Optik der Folie über die Bedingungen im Extruder variieren. Dabei ist es für das Verfahren zur Herstellung der Folie gemäß der Erfindung günstig, daß die Extrusionstemperatur für die Deckschicht/en oberhalb der Glasübergangstemperatur/Vicat-Erweichungstemperatur (T_g bzw. T_v) des amorphen Polymeren liegt. Im allgemeinen liegt die Extrusionstemperatur für die Deckschicht/en mindestens 10°C, vorzugsweise 15 bis 180°C, insbesondere 20 bis 150°C, über der T_g bzw. der T_v des amorphen Polymeren.

Die Folie gemäß der Erfindung eignet sich aufgrund ihrer Eigenschaften, - sehr gute Thermoformbarkeit, geringer Schrumpf und gleichmäßigere Wanddickenverteilung nach dem Thermoformen und ungewöhnlich gute Durchstoßfestigkeit bei statischer und/oder dynamischer Belastung - hervorragend als thermoplastische Verpackungsfolie, vorzugsweise als Blisterfolie. Weiterhin kann sie wegen ihren guten Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf, wobei keine Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch Feuchtaufnahme auftritt, auf den Gebieten verwendet werden, in denen sie mit Nahrungsmitteln in Berührung kommt, beispielsweise in der Verpackungsindustrie als Tiefziehfolie in Tiefziehverpackungen z.B. für verderbliche Lebensmittel wie Fisch-, Fleisch-, Geflügel- und Wurstwaren und für Pharma-Blister-Verpackungen. Trotz einer besseren Wanddickenverteilung und einer

dadurch resultierenden höheren Wandstärke lassen sich im Blister verpackte Gegenstände leicht und ohne größeren Kraftaufwand herausdrücken.

Die Folien können außerdem zur Herstellung eines laminierten Gegenstandes verwendet werden, bei dem die Folien gemäß der Erfindung zusammen mit Papier und/oder Pappe und/oder einer oder mehreren Metallfolien und/oder weiteren Folien aus thermoplastischen Kunststoff verarbeitet werden.

Beispiele

Es wurden Verbundfolien nach dem bekannten Coextrusionsverfahren unter Einsatz einer Flachdüse mit einer Gesamtstärke von 220 bis 250 μm aus drei Schichten hergestellt, die eine Kernschicht A und zwei Deckschichten B und C aufwiesen. Die einzelnen Schichten besaßen die in den Tabellen der Beispiele angeführten Dicken. Für die Kernschicht A wurden thermoplastische Olefin-Polymere amorpher Struktur (COC) auf Basis Ethylen und Norbornen der Firma Ticona, Deutschland eingesetzt (@Topas Typ 8007 und Typ 6013), T_g 80°C beziehungsweise 140°C. Als teilkristallines Polyolefin wurde Polypropylen (Dichte von 0,91g/cm³) verwandt.

Aus den Verbundfolien wurden in bekannter Weise Blister geformt und die Wandstärken am Übergang, d.h. an einer Ecke zwischen Boden und Seite des Blisters gemessen.

Als Vergleich wurden Verbundfolien eingesetzt, die in den Deckschichten reines Polypropylen enthielten. Die Mischungsverhältnisse und die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 angeführt.

Tabelle 1

Bei- spiel	Deckschichten B und C (60 µm)	Kernschicht A (100 µm)	Wand- dicke (µm)
1	95 % PP + 5 % COC 8007	COC 8007	63
2	95 % PP + 5 % COC (60 % COC 8007 und 40 % COC 6013)	60 % COC 8007 + 40 % COC 6013	72
3	95 % PP + 5 % COC (35 % COC 8007 und 65 % COC 6013)	35 % COC 8007 + 65 % COC 6013	112
V1	PP	COC 8007	61
V2	PP	60 % COC 8007 + 40 % COC 6013	71
V3	PP	35 % COC 8007 + 65 % COC 6013	110

PP = reines Polypropylen

COC = thermoplastische Olefin-Polymere amorpher Struktur

Tabelle 2

Bei- spiel	Deckschichten B und C (50 µm)	Kernschicht A (130 µm)	Wand- dicke (µm)
4	95 % PP + 5 % COC 8007	COC 8007	67
5	95 % PP + 5 % COC (60 % COC 8007 und 40 % COC 6013)	60 % COC 8007 + 40 % COC 6013	76
V4	PP	COC 8007	65
V5	PP	60 % COC 8007 + 40 % COC 6013	74

Tabelle 3

Bei- spiel	Deckschichten B und C (30 µm)	Kernschicht A (190 µm)	Wand- dicke (µm)
6	95 % PP + 5 % COC 8007	COC 8007	74
7	95 % PP + 5 % COC (60 % COC 8007 und 40 % COC 6013)	60 % COC 8007 + 40 % COC 6013	83
8	95 % PP + 5 % COC (35 % COC 8007 und 65 % COC 6013)	35 % COC 8007 + 65 % COC 6013	82
V6	PP	COC 8007	72
V7	PP	60 % COC 8007 + 40 % COC 6013	80
V8	PP	35 % COC 8007 + 65 % COC 6013	80

Aus den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß bereits eine Zugabe von 5 % COC zu dem teilkristallinen Polyolefin der Deckschichten eine merkliche Erhöhung der Wandstärke im Schulterbereich des Blisters bewirkt. Eine höhere Wandstärke bedeutet aber auch eine

bessere Barrierewirkung gegenüber atmosphärischen Gasen sowie eine höhere Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf. Eine Erhöhung der Schichtdicke der Kernschicht A bewirkt außerdem auch eine Erhöhung der Wandstärke im Schulterbereich des Blisters. Diese wird ebenfalls erhöht beim Einsatz eines Gemisches zweier COC's in der Folie, abhängig von ihrem eingesetzten Verhältnis.

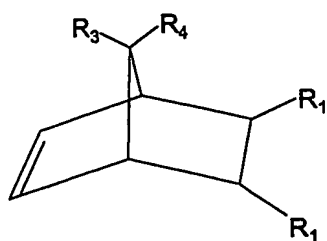
Patentansprüche

1) Polyolefin-Mehrschichtfolie aus mindestens drei Schichten, enthaltend I) a) eine als Basisschicht fungierende Kernschicht A aus mindestens einem amorphen Polyolefin und
5 b) zwei beidseitigen Deckschichten B und C aus einer Mischung aus Polypropylen und mindestens einem amorphen Polyolefin oder II) a) eine Kernschicht A aus einer Mischung mindestens eines teilkristallinen Polyolefins und 5,0 Gew.-% oder mehr mindestens eines amorphen Polyolefins und b) zwei Deckschichten B und C, die gleich oder verschieden sind, aus einem teilkristallinen Polyolefin und/oder einer Mischung aus
10 Polypropylen und mindestens einem amorphen Polyolefin.

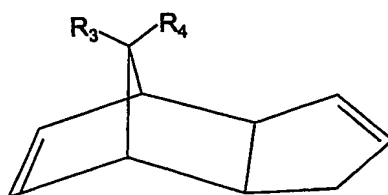
2) Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Polyolefin ein Cycloolefincopolymer und/oder ein cycloolefinisches Polymer ist.

15 3) Folie nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Polyolefin ein Copolymer aus Ethylen und/oder einem α -Olefin und einem cyclischen, bicyclischen oder polycyclischen Olefin ist.

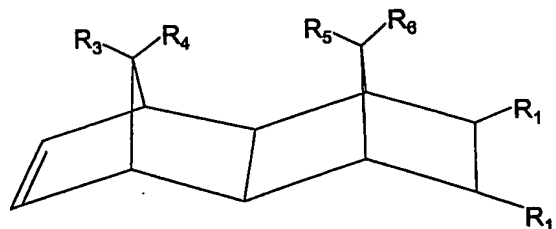
20 4) Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Polyolefin abgeleitet ist von mindestens einem cyclischen oder polycyclischen Olefin der folgenden Formeln I bis VI



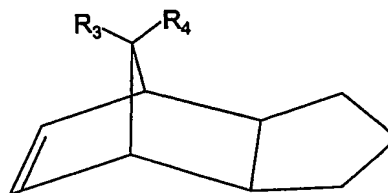
(I)



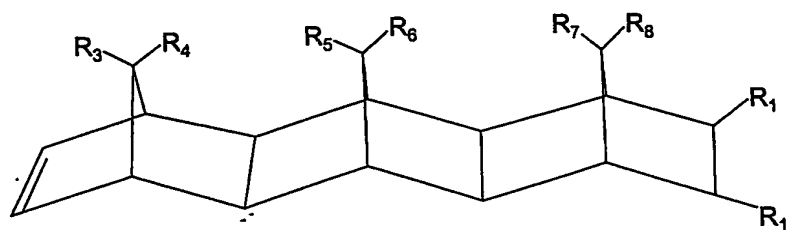
(II)



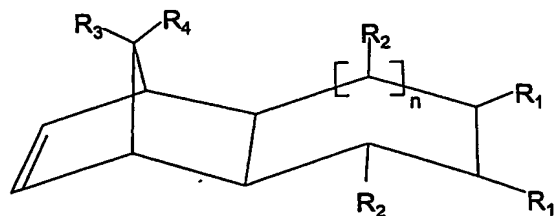
(III)



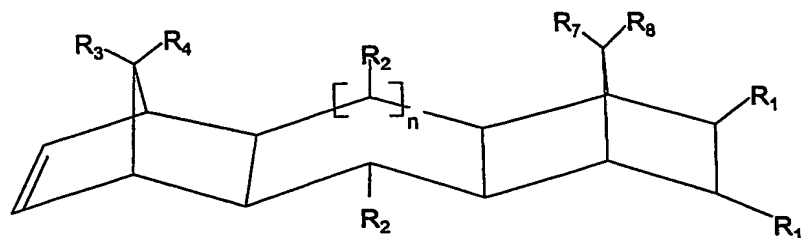
(II')



(IV)



(V)



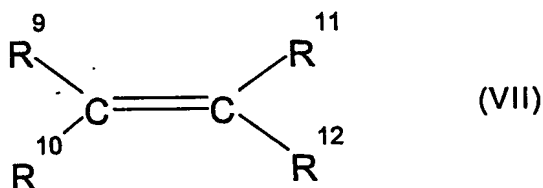
(VI)

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen

oder acyclischen C₂-C₂₀-Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R¹ bis R⁸ in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen,

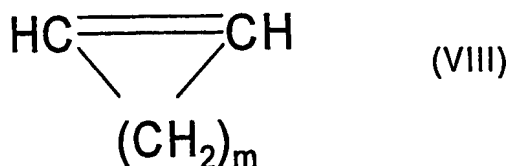
und

0 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie einen C₁-C₈-Alkylrest oder einen C₆-C₁₈-Arylrest bedeuten.

5) Folie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Polyolefin ein Cycloolefincopolymer ist, das 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf seine Gesamtmasse, polymerisierte Einheiten enthält, die sich von einem oder mehreren monoolefinischen Olefinen der Formel VIII



ableiten, worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

6) Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Polyolefin ein Copolymer aus Ethylen und Norbornen ist.

7) Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,

daß der Anteil an amorphem Polyolefin in einer Mischung aus mindestens einem teilkristallinen Polyolefin und mindestens einem amorphen Polyolefin vorzugsweise 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, beträgt.

5 8) Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Polyolefin eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von 60 bis 300°C, vorzugsweise 70 bis 250°C, insbesondere 80 bis 200°C, hat, die Vicat-Erweichungstemperatur T_v (VST/B/120) im Bereich von 70 bis 200°C, vorzugsweise von 80 bis 180°C, liegt und ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis
10 500.000, vorzugsweise 1.500 bis 250.000, insbesondere 3.000 bis 150.000, besitzt.

9) Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Folie eine Stärke von 50 bis 300 μm , vorzugsweise 75 bis 250 μm , aufweist und die Schichtdicken der Deckschichten 2,5 bis 90 % des gesamten
15 Aufbaus betragen.

10) Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als teilkristallines Polyolefin ein Polymer aus Ethylen oder α -Olefinen oder deren Copolymere enthalten ist.

20 11) Verfahren zur Herstellung einer Polyolefin-Mehrschichtfolie aus mindestens drei Schichten, enthaltend I) a) eine als Basisschicht fungierende Kernschicht A aus mindestens einem amorphen Polyolefin und b) zwei beidseitigen Deckschichten B und C aus einer Mischung aus Polypropylen und mindestens einem amorphen Polyolefin oder
25 II) a) eine Kernschicht A aus einer Mischung mindestens eines teilkristallinen Polyolefins und 5,0 Gew.-% oder mehr mindestens eines amorphen Polyolefins und b) zwei Deckschichten B und C, die gleich oder verschieden sind, aus einem teilkristallinen Polyolefin und/oder einer Mischung aus Polypropylen und einem amorphen Polyolefin, dadurch gekennzeichnet, daß die die Folie bildenden Polymeren und/oder
30 Polymermischungen in einem Extruder aufgeschmolzen, anschließend die Schmelze/n durch eine Flachdüse extrudiert werden, die so erhaltene Folie auf einer oder mehreren Walzen abgezogen wird, wobei sie abkühlt und sich verfestigt, oder die aus dem Extruder austretende Schmelze/n durch eine Ringdüse extrudiert werden, wobei die so

Extruder austretende Schmelze/n durch eine Ringdüse extrudiert werden, wobei die so erhaltene Folie auf einer Blasfolienanlage zur Folie verarbeitet, über Walzen flachgelegt und abgezogen wird.

5 12) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie gegebenenfalls gereckt und/oder thermofixiert und/oder oberflächenbehandelt wird.

13) Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als thermoplastische Verpackungsfolie.

10 14) Verwendung nach Anspruch 13 als Tiefziehfolie in Tiefziehverpackungen. und für Pharma-Blister-Verpackungen.

15 15) Tiefziehverpackung und Pharma-Blister-Verpackung, hergestellt aus der Polyolefin-Mehrschichtfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

20 16) Laminierter Gegenstand, umfassend eine Polyolefin-Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 mit Papier und/oder Pappe und/oder einer oder mehreren Metallfolien und/oder weiteren Folien aus thermoplastischen Kunststoff.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/09156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 844 077 A (TICONA GMBH) 27 May 1998 (1998-05-27) claims 1-6,10,18 page 6, line 18 - line 39 examples 5-7	1-16
A	<p>---</p> <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1995-018840 XPO02266761 & JP 06 305100 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD), 1 November 1994 (1994-11-01) abstract</p> <p>---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the international search report

29/01/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Girard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09156

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 838 293 A (TICONA GMBH) 29 April 1998 (1998-04-29) claims 1,2,4,7,8 page 2, line 6 - line 16 page 7, line 54 - line 57 examples 8-10</p> <p>-----</p>	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09156

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0844077	A	27-05-1998	DE 19647954 A1	04-06-1998
			CN 1192455 A ,B	09-09-1998
			EP 0844077 A2	27-05-1998
			JP 10151709 A	09-06-1998
			US 6017616 A	25-01-2000
JP 6305100	A	01-11-1994	JP 3135414 B2	13-02-2001
EP 0838293	A	29-04-1998	DE 19644675 A1	30-04-1998
			DE 19725975 A1	24-12-1998
			CA 2219156 A1	28-04-1998
			EP 0838293 A2	29-04-1998
			JP 10168201 A	23-06-1998
			US 2002012781 A1	31-01-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09156

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 844 077 A (TICONA GMBH) 27. Mai 1998 (1998-05-27) Ansprüche 1-6,10,18 Seite 6, Zeile 18 - Zeile 39 Beispiele 5-7 ---	1-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1995-018840 XP002266761 & JP 06 305100 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD), 1. November 1994 (1994-11-01) Zusammenfassung --- -/--	1-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09156

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 838 293 A (TICONA GMBH) 29. April 1998 (1998-04-29) Ansprüche 1,2,4,7,8 Seite 2, Zeile 6 - Zeile 16 Seite 7, Zeile 54 - Zeile 57 Beispiele 8-10</p> <p>-----</p>	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09156

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0844077	A	27-05-1998	DE	19647954 A1	04-06-1998
			CN	1192455 A ,B	09-09-1998
			EP	0844077 A2	27-05-1998
			JP	10151709 A	09-06-1998
			US	6017616 A	25-01-2000
JP 6305100	A	01-11-1994	JP	3135414 B2	13-02-2001
EP 0838293	A	29-04-1998	DE	19644675 A1	30-04-1998
			DE	19725975 A1	24-12-1998
			CA	2219156 A1	28-04-1998
			EP	0838293 A2	29-04-1998
			JP	10168201 A	23-06-1998
			US	2002012781 A1	31-01-2002